

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-121355

(P2002-121355A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 53/02		C 0 8 L 53/02	4 F 0 7 1
C 0 8 F 297/04		C 0 8 F 297/04	4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/00	C E T	C 0 8 J 5/00	C E T 4 J 0 2 6
C 0 8 L 51/04		C 0 8 L 51/04	
// (C 0 8 L 53/02		(C 0 8 L 53/02	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-312242 (P2000-312242)

(22) 出願日 平成12年10月12日 (2000. 10. 12)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横網一丁目6番1号

(72) 発明者 舟木 圭介

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 内田 隆明

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 青山 琢磨

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 岡田 明彦

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スチレン系樹脂組成物及びその成形体

(57) 【要約】

【課題】 スチレン系ブロック共重合体又はスチレン系グラフト共重合体のフィルム、シート等の成形品の印刷性及び接着性を著しく向上しうるスチレン系樹脂組成物及びその成形体を提供すること。

【解決手段】 ①シンジオタクチック構造のスチレン系重合体と②スチレン-ジエン系あるいはスチレン-オレフィン系のブロックあるいはグラフト共重合体と必要に応じて③アタクチック構造のスチレン系重合体からなり、シンジオタクチック構造のスチレン系重合体を3～40重量%含有することを特徴とするスチレン系樹脂組成物及びこの樹脂組成物からなり、全ヘイズが5%以下である成形体である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ①シンジオタクチック構造のステレン系重合体 3～40 重量%と②ステレン-ジエン系あるいはステレン-オレフィン系のブロックあるいはグラフト共重合体 97～60 重量%からなるステレン系樹脂組成物。

【請求項 2】 ①シンジオタクチック構造のステレン系重合体 3～40 重量%、②ステレン-ジエン系あるいはステレン-オレフィン系のブロックあるいはグラフト共重合体 87～20 重量%及び③アタクチック構造のステレン系重合体 10～40 重量%からなるステレン系樹脂組成物。

【請求項 3】 シンジオタクチック構造のステレン系重合体の融点 (T_m) が 255°C 以下、結晶化温度 (T_c) が 200°C 以下、メルトインデックスが 1～60 である請求項 1 又は 2 記載のステレン系樹脂組成物。

【請求項 4】 ステレン-ジエン系あるいはステレン-オレフィン系のブロック共重合体が式 $A-B$ 、 $A-(B-A)_n$ 、 $A-(B-A)_n-B$ 又は $B-(A-B)_{n+1}$ で表される線状ブロック共重合体、 $[(A-B)_k]_{m+2}-X$ 、 $[(A-B)_k-A]_{m+2}-X$ 、 $[(B-A)_k]_{m+2}-X$ 又は $[(B-A)_k-B]_{m+2}-X$ で表されるラジアルブロック共重合体である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のステレン系樹脂組成物。〔式中、A はビニル芳香族炭化水素重合体ブロックを示し、B は共役ジエン重合体又はその水添物ブロックを示し、X はカップリング剤の残基又は多官能有機リチウム化合物等の開始剤残基を示し、n、k 及び m は 1～5 の整数を示す。〕

【請求項 5】 ステレン-ジエン系あるいはステレン-オレフィン系のブロック共重合体が SBR、SBS、SBBS、SI、SIS、SEBS、SEPS のうちの少なくとも 1 種である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のステレン系樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のステレン系樹脂組成物からなり、全ヘイズが 5% 以下であることを特徴とする成形体。

【請求項 7】 キャストフィルム、インフレフィルム、延伸フィルム、シート又はその熱成形品である請求項 6 記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ステレン系樹脂組成物及びその成形体に関し、さらに詳しくは各種包装用フィルム、包装容器向けフィルム、シートあるいは容器として好適なステレン系樹脂組成物及びその成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】 SBS、SIS、SEBS 等のステレン系ブロック共重合体やステレン系グラフト共重合体は、

他樹脂の改質剤やそれを主成分とする成形体として種々の用途に用いられている（特開 2000-186179 号公報）。しかし、これらのステレン系ブロック共重合体やステレン系グラフト共重合体を主成分とする、あるいは添加したフィルムやシートにおいて、二次加工時の接着剤、インキの種類、乾燥条件などに制約が多く、改良が望まれている。また、アタクチック構造のポリステレン（以下、aPS と略称することがある。）に結晶性を有するシンジオタクチック構造のステレン性重合体（以下、SPS と略称することがある。）を配合することによって、耐溶剤性が向上したステレン系重合体組成物が得られることが知られている（例えば、特願平 11-69454 号明細書、特願平 11-69453 号明細書、特開平 12-73992 号公報、特開平 11-279347 号公報、特開平 11-279348 号公報、特開平 11-279349 号公報、特開平 8-92385 号公報、特開平 8-92444 号公報など）。しかしながら、このステレン系重合体組成物は、耐溶剤性には優れるものの、SPS の融点以上で混練及び成形（2 回の高温での熱履歴）されており、成形品中のオリゴマー含量が増加し、その結果ステレンオリゴマー溶出量の低減は認められていない。特に、SPS ホモポリマーを用いた場合には、この問題点は顕著である。この問題点に対応するため、aPS と特定の SPS からなるドライブレンド材を用いる成形方法が提案されている（特願平 11-284024 号明細書）。この方法は、ドライブレンドでの成形及び低融点の SPS を用いることにより、成形温度を低くすることができるため、成形品中のステレンオリゴマー含量の増加を抑制し、ステレンオリゴマー溶出量の低減が期待される。上記のように、aPS の改質については、様々な検討がなされてきたが、ステレン系ブロック共重合体やステレン系グラフト共重合体についての検討はまだ充分とは言えなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の従来技術の問題点を解消し、ステレン系ブロック共重合体又はステレン系グラフト共重合体のフィルム、シート等の成形品の印刷性及び接着性を著しく向上しうるステレン系樹脂組成物及びその成形体を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、ステレン系ブロック共重合体又はステレン系グラフト共重合体に SPS あるいは SPS と aPS を配合することによって上記目的を達成しうることを見出した。本発明はこのような知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、①シンジオタクチック構造のステレン系重合体 3～40 重量%と②ステレン-ジエン系あるいはステレン-オレフィン系のブロックあるいはグラフト共重合体 97～60 重量%からなるステレン系樹脂組成物並びに①

シンジオタクチック構造のステレン系重合体3~40重量%、②ステレン-ジエン系あるいはステレン-オレフィン系のブロックあるいはグラフト共重合体87~20重量%及び③アタクチック構造のステレン系重合体10~40重量%からなるステレン系樹脂組成物を提供するとともに、これらのステレン系樹脂組成物からなり、全ヘイズが5%以下であることを特徴とする成形体を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明のステレン系樹脂組成物は、前記のように、①シンジオタクチック構造のステレン系重合体と②ステレン-ジエン系あるいはステレン-オレフィン系のブロックあるいはグラフト共重合体を含むか、又は①シンジオタクチック構造のステレン系重合体、②ステレン-ジエン系あるいはステレン-オレフィン系のブロックあるいはグラフト共重合体及び③アタクチック構造のステレン系重合体を含むものである。

【0006】①成分のシンジオタクチック構造のステレン系重合体（SPS）におけるシンジオタクチック構造とは、立体化学構造がシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法（ ^{13}C -NMR）により定量される。 ^{13}C -NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言うSPSとは、通常はラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペンタッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリステレン、ポリ（アルキルステレン）、ポリ（ハロゲン化ステレン）、ポリ（ハロゲン化アルキルステレン）、ポリ（アルコキシステレン）、ポリ（ビニル安息香酸エステル）、これらの水素化重合体及びこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を指称する。なお、ここでポリ（アルキルステレン）としては、ポリ（メチルステレン）、ポリ（エチルステレン）、ポリ（イソプロピルステレン）、ポリ（ターシャリーブチルステレン）、ポリ（フェニルステレン）、ポリ（ビニルナフタレン）、ポリ（ビニルステレン）などがあり、ポリ（ハロゲン化ステレン）としては、ポリ（クロロステレン）、ポリ（ブロモステレン）、ポリ（フルオロステレン）などがある。また、ポリ（ハロゲン化アルキルステレン）としては、ポリ（クロロメチルステレン）など、またポリ（アルコキシステレン）としては、ポリ（メトキシステレン）、ポリ（エトキシステレン）などがある。

【0007】なお、これらのうち特に好ましいステレン

系重合体としては、ポリステレン、ポリ（p-メチルステレン）、ポリ（m-メチルステレン）、ポリ（エチルステレン）、ポリ（ジビニルベンゼン）、ポリ（p-ターシャリーブチルステレン）、ポリ（p-クロロステレン）、ポリ（m-クロロステレン）、ポリ（p-フルオロステレン）、水素化ポリステレン及びこれらの構造単位を含む共重合体が挙げられる。

【0008】このようなSPSは、例えば不活性炭化水素溶媒中または溶媒の不存在下に、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、ステレン系単量体（上記ステレン系重合体に対応する単量体）を重合することにより製造することができる（特開昭62-187708号公報）。また、ポリ（ハロゲン化アルキルステレン）については特開平1-46912号公報、これらの水素化重合体は特開平1-178505号公報記載の方法などにより得ることができる。

【0009】更に、ステレン系共重合体におけるコモノマーとしては、上述の如きステレン系重合体のモノマーのほか、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン等のオレフィンモノマー、ブタジエン、イソプレン等のジエンモノマー、環状ジエンモノマーやメタクリル酸メチル、無水マレイン酸、アクリロニトリル等の極性ビニルモノマー等を挙げることができる。特に、ステレン繰返し単位が70~97モル%、アルキルステレン繰返し単位が3~30モル%からなるステレン系重合体为好ましく用いられる。

【0010】本発明において、SPSの分子量について特に制限はないが、300℃、1.2kg荷重で測定したメルトフローインデックス（MI）が1~60、好ましくは3~60、さらに好ましくは10~60のものである。ここで、MIが1未満であると、組成物にする際の分散性が不十分な場合がある。さらに、MIが60を超えると力学物性が充分でない場合がある。また、SPSの融点（ T_m ）は255℃以下为好ましく、250℃以下がさらに好ましい。融点が255℃を超えると、混練、成形時の樹脂温度が高くなり、ステレン-ジエン系あるいはステレン-オレフィン系のブロックあるいはグラフト共重合体の熱劣化により成形体にブツ、変色等の問題が生ずる場合がある。さらに、SPSの結晶化温度（ T_c ）は、200℃以下为好ましく、195℃以下がさらに好ましい。結晶化温度が200℃を超えると、改質対象樹脂中での分散が不十分になる場合がある。なお、結晶化温度は、示差走査熱量計（DSC）で300℃から50℃まで、5~20℃/分の速度で降温したときに現れる結晶化のピーク温度を指す。

【0011】本発明の組成物において、SPSは3~40重量%、好ましくは3~30重量%、さらに好ましくは5~30重量%の範囲で使用される。この含有量が3重量%未満では、二次加工性の改良効果が不充分であ

り、40重量%を超えると、成形体の靱性が不充分になる場合がある。

【0012】次に、②成分のスチレンージエン系或いはスチレンーオレフィン系ブロック共重合体は、例えば、有機溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを共重合させることにより得られる。ここで、ビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、1,3-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1,1-ジフェニルエチレンなどが挙げられるが、特に一般的なものとしてはスチレンが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて使用してもよい。共役ジエンとしては、一對の共役二重結合を有するジオレフィンであれば特に制限はなく、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられ、これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。また、スチレンーオレフィン系のブロック共重合体としては、前記のスチレンージエン系ブロック共重合体の水添物が挙げられる。

【0013】本発明に使用するブロック共重合体は、少なくとも一つのビニル芳香族炭化水素ブロックと少なくとも一つの共役ジエン又はその水添物ブロックを有し、例えば、下記的一般式で示されるものが挙げられる。 $A-B$ 、 $A-(B-A)_n$ 、 $A-(B-A)_n-B$ 又は $B-(A-B)_{n+1}$ で表される線状ブロック共重合体、 $[(A-B)_k]_{m+2}-X$ 、 $[(A-B)_k-A]_{m+2}-X$ 、 $[(B-A)_k]_{m+2}-X$ 又は $[(B-A)_k-B]_{m+2}-X$ で表されるラジアルブロック共重合体〔式中、 A はビニル芳香族炭化水素重合体ブロックを示し、 B は共役ジエン重合体又はその水添物ブロックを示し、 X はカップリング剤の残基又は多官能有機リチウム化合物等の開始剤残基を示し、 n 、 k 及び m は1～5の整数を示す。〕

【0014】これらのうち、例えば、スチレンーブタジエンブロック共重合体（SBR）、水素添加スチレンーブタジエンブロック共重合体（SEB）、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体（SBS）、スチレンーブタジエンーブチレンースチレンブロック共重合体（SBBS）、水素添加スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレンーイソプレンブロック共重合体（SIR）、水素添加スチレンーイソプレンブロック共重合体（SEP）、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体（SIS）、水素添加スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体（SEPS）、水素添加スチレンーブタジエンーイソプレンースチレンブロック共重合体（SEEPS）などが好適である。

【0015】また、②成分のスチレンージエン系或いはスチレンーオレフィン系のグラフト共重合体は、スチレン系樹脂連続相にスチレン系樹脂を包含し、かつ、スチレン系樹脂がポリブタジエン等のゴム成分にグラフトしたゴム状重合体からなる粒子が分散した構造を基本とした重合体である。

【0016】本発明に用いる②成分のスチレンージエン系或いはスチレンーオレフィン系のブロック或いはグラフト共重合体におけるスチレン構造の含量については、特に制限はないが、25モル%以上であるのが好ましい。ここでスチレン構造が25モル%未満であると、SPSとの分散性が悪化し、目的とする二次加工性の改質効果が発揮できない場合がある。また、スチレンージエン系或いはスチレンーオレフィン系のブロック或いはグラフト共重合体の分子量については、特に制限はないが、一般に、数平均分子量50,000～500,000、好ましくは70,000～300,000である。ここで、数平均分子量が50,000未満であると、得られた成形品の力学物性が充分でない。なお、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）の測定により算出したものである。

【0017】本発明のスチレン系樹脂組成物は、必要に応じて、③成分としてアタクチック構造を有するスチレン系重合体（aPS）を40重量%以下の範囲で含有することができる。ここで、aPSの配合量が40重量%を超えると、靱性、熱加工特性が低下する。本発明に用いるaPSとは、工業的には塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの方法によるラジカル重合で得られるスチレン系重合体である。このようなラジカル重合で得られたポリスチレンは、通常アタクチック構造のもので立体規則性を有していない。また、ここで言うアタクチック構造のポリスチレンは、一種以上、あるいは一種以上の芳香族ビニル化合物からなる重合体、あるいは一種以上の芳香族ビニル化合物と共重合可能な一種以上の他のビニル単量体の共重合体、これらの重合体の水素化重合体及びこれらの混合物であっても良く、aPS、HIPS、AS、ABS等が含まれる。

【0018】ここで芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ターシャリーブチルスチレン、フェニルスチレン、ビニルスチレン、クロロステレン、ブロモステレン、フルオロステレン、クロロメチルスチレン、メトキシステレン、エトキシステレン等があり、これらは一種または2種以上で使用される。これらのうち、好ましい芳香族ビニル化合物としては、スチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、エチルスチレン、*p*-ターシャリーブチルスチレンが挙げられる。

【0019】共重合可能な他のビニル単量体としては、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン等のビ

ニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアン化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(p-プロモフェニル)マレイミド等のマレイミド化合物などがある。

【0020】本発明のスチレン系樹脂組成物は、上記の①～③成分の他に、本発明の目的を阻害しない範囲で他の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、各種添加剤を配合することができる。

(1-1) SPS以外の熱可塑性樹脂

本発明で用いてもよいSPS以外の熱可塑性樹脂としては、直鎖状高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ポリブテン、1, 2-ポリブタジエン、ポリ4-メチルペンテン、環状ポリオレフィン及びこれらの共重合体に代表されるポリオレフィン系樹脂、アイソタクチックポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートをはじめとするポリエステル系樹脂、ポリアミド6、ポリアミド6, 6をはじめとするポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル、PPS等公知のものから任意に選択して用いることができる。これらの熱可塑性樹脂は一種のみを単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0021】(1-2) 熱可塑性エラストマー

本発明で用いてもよい熱可塑性エラストマーの具体例としては、例えば、ブタジエン-アクリロニトリル-スチレン-コアセシエルゴム(ABS)、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン-コアセシエルゴム(MBS)、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-スチレン-コアセシエルゴム(MAS)、オクチルアクリレート-ブタジエン-スチレン-コアセシエルゴム(MABS)、アルキルアクリレート-ブタジエン-アクリロニトリル-スチレン-コアセシエルゴム(AABS)、ブタ

ジエン-スチレン-コアセシエルゴム(SBR)等のコアセシエル型エラストマー、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソプレン、ネオプレン、ポリスルフィドゴム、チオコールゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、エポクロロヒドリンゴム、エチレンプロピレンゴム(EPDM)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPR)、直鎖状低密度ポリエチレン系エラストマー等のオレフィン系ゴム、さらにはメチルメタクリレート-ブチルアクリレート-シロキサンをはじめとするシロキサン含有コアセシエルゴム等のコアセシエルタイプの粒子状弾性体又はこれらを変性したゴム等が挙げられる。これらは一種のみを単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0022】(1-3) 各種添加剤

(a) 酸化防止剤

酸化防止剤としては、リン系、フェノール系、イオウ系等公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの酸化防止剤は一種のみを単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。さらには、2-[1-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル]エチル-4, 6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]なども好適に使用される。

【0023】(b) 可塑剤

可塑剤としては、ポリエチレングリコール、ポリアミドオリゴマー、エチレンビスステアロアミド、フタル酸エステル、ポリスチレンオリゴマー、ポリエチレンワックス、シリコンオイル等公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの可塑剤は一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0024】(c) 紫外線吸収剤

紫外線吸収剤としては、特に制限はなく、公知のものを使用することができ、例えば、2, 2-ヒドロキシ-5-メチルフェニルベンゾトリアゾール、2, 2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 2-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル-5-クロロベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-ヒドロキシ-4-メチルベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のヒドロキシベンゾエート系紫外線吸収剤、さらには酸化チタン等の無機微粒子が挙げられる。これらのうちベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が好ましい。これらは一種のみを単独で又は二種以上を組み合わせて使用することができる。これらの紫外線吸収剤は、樹脂成分100重量部に対して0.05～2重量部の割合で添加することができる。

【0025】本発明のスチレン系樹脂組成物は、上記の各成分を熔融混練することによって製造することができる。このときの熔融温度は、230～280℃、好ましくは240～280℃である。ここで、230℃未満であると、組成物中でSPSとaPSの分散が低下し、二次加工性の改良効果が充分でない場合がある。また、280℃を超えると、スチレン-ジエン系あるいはスチレン-オレフィン系のブロック又はグラフト共重合体の分解によりブツ、着色などの問題が生ずる場合がある。

【0026】本発明の成形体は、上記のようなスチレン系樹脂組成物からなり、全ヘイズが5%以下のものである。ここで、全ヘイズが5%を超えると、フィルム、シートで透明性を要求される用途に適用できなくなる。本発明の成形体は、様々な方法で製造することができ、例えば、(a)構成成分をドライブレンドした後、熔融混練して成形材料を調製した後、成形する方法、(b)SPSと他成分を熔融混練してマスターバッチ材料を調製した後、他成分とドライブレンドし、成形する方法、

(c)構成成分の材料をドライブレンドし、直接成形する方法などによって製造することができる。本発明のスチレン系樹脂組成物を通常の熱可塑性樹脂と同様の加工手段によって成形することができ、例えば、射出成形、吹込成形、押出キャスト成形、インフレーション成形、延伸成形、熱成形などによって成形することができる。延伸成形の場合、一軸延伸、二軸延伸のいずれでもよい。本発明によれば、上記の方法により様々な成形体を製造することができ、殊にキャストフィルム、インフレーションフィルム、延伸フィルム、シート及びその成形品は、印刷、接着等の二次加工が必要であり、本発明のスチレン系樹脂組成物が有用である。

【0027】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。なお、下記の実施例及び比較例において使用する試験方法及び原料は、下記のとおりである。

【耐接着剤性】大日本インキ化学工業(株)製ディックドライAS-102A(ポリエーテルウレタン系)を主剤とし、ディックドライAS-102B(エポキシ系)を用い、接着剤有効成分で5g/m²塗布し、50℃で乾燥した。接着剤塗布前後の成形品のヘイズ及び接着剤塗布前後の収縮率(10cm□)を測定した。なお、ヘイズはJIS K7105法に準拠して測定した。

【耐印刷性】アルティマ507原色藍インキを塗布し、印刷後、外観及びニチバン製セロテープ(18mm幅)を評価した。

○：しわ、収縮、印刷むら等がなく、セロテープでのインキ剥がれなし

×：しわ、収縮、印刷むらあり

【0028】【原料】

・SPS1：出光石油化学(株)製シンジオタクチック

(スチレン-p-メチルスチレン)共重合体、p-メチルスチレン15モル%、T_m=238℃、MI(300℃、1.2kgf)=20、T_c=190℃

・SPS2：出光石油化学(株)製シンジオタクチック(スチレン-p-メチルスチレン)共重合体、p-メチルスチレン7モル%、T_m=247℃MI(300℃、1.2kgf)=4、T_c=180℃

・SPS3：出光石油化学(株)製シンジオタクチック(スチレン-p-メチルスチレン)共重合体、p-メチルスチレン7モル%、T_m=244℃MI(300℃、1.2kgf)=4、T_c=198℃

・SPS4：出光石油化学(株)製シンジオタクチックスチレン単独重合体、T_m=271℃、MI(300℃、1.2kgf)=4、T_c=233℃

・PS1：クラレ製SEBS(商品名セプトン8104、スチレン含量60%)

・PS2：クラレ製SEPS(商品名セプトン2104、スチレン含量65%)

・PS3：旭化成製SBS(商品名アサフレックス830)

・PS4：旭化成製SBS(商品名アサフレックス810)

・PS5：旭化成製SBS(商品名アサフレックス815)

・PS6：出光石油化学(株)製アタクチックポリスチレン(商品名HH32)

・酸化防止剤：ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(チバスペシャリティー・ケミカル製、商品名IRGANOX1010)

・紫外線吸収剤：2,2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル-5-クロロベンゾアゾール

【0029】実施例1

SPS1/PS1/酸化防止剤/紫外線吸収剤を20/80/0.1/0.3の比率(重量)で配合した後、30mmφ二軸押出機で250℃で熔融混練し、ペレットとした。得られたペレットを用い、30mmφ単軸押出機にコートハンガーダイを取り付けたシート成形機で250℃で押出し、25℃のロールで冷却し、未延伸シートを作成した。引き続き、縦方向に90℃で2倍、横方向に110℃で4.5倍に延伸し、50μ厚みの延伸フィルムを得た。このフィルムの耐接着剤性及び耐印刷性を評価し、結果を第1表に示す。

【0030】実施例2～6及び比較例1～2

樹脂組成物の組成を第1表に示すように変えた以外は、実施例1と同様にして延伸フィルムを作成し、その耐接着剤性及び耐印刷性を評価し、結果を第1表に示す。

【0031】実施例7

PS6/酸化防止剤/紫外線吸収剤を100/0.5/1.5の比率(重量)で配合した後、30mmφ二軸押

出機で230℃で熔融混練し、ペレットとした。SPS 1/PS 4/該ペレットを20/60/20の比率（重量）で配合した後、50mmφ単軸（ダルメージタイプスクリー）押出機に50mmφ、ギャップ1mmの円環ダイを取り付け、押出量20kg/hで250℃で熔融押し、ブロー比2.5、ドロー比1.3となるように調整し、厚さ30μのインフレフィルムを得た。なお、インフレ成形時は、エアーリングを用い、安定板には保温材を取り付けてバブルを安定化させた。得られたフィルムの評価結果を第1表に示す。

【0032】実施例8

SPS 1/PS 5/酸化防止剤/紫外線吸収剤を50/50/0.2/0.5の比率（重量）で配合した後、30mmφ二軸押出機（JSW製LABOTEX）で230℃で熔融混練し、ペレットとした。該ペレット/PS 5を60/40の比率（重量）で配合した後、50mmφ単軸（ダルメージタイプスクリー）押出機にコート

ハンガーダイを取り付け、押出量40kg/hで250℃で熔融押し、25℃で冷却し、500μ厚みのシートを作成した。得られたシートの評価結果を第1表に示す。

【0033】比較例1

SPS 1を用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして延伸フィルムを作成し、その耐接着剤性及び耐印刷性の評価結果を第1表に示す。

実施例9

SPS 1の代わりにSPS 4を用いた以外は、実施例1と同様にして延伸フィルムを作成し、その耐接着剤性及び耐印刷性の評価結果を第1表に示す。なお別途、この組成の材料を用い、押出温度を290℃にして延伸フィルムを作成した。なお、このフィルムには、ゲル、ブツが散見された。

【0034】

【表1】

第1表

	組 成			
	1. SPS	2. スチレン系70%, 75%共重合体	3 a P S	組成重量比 1./2./3
実施例1	SPS 1	PS 1	—	20/80/0
実施例2	SPS 1	PS 2	—	10/90/0
実施例3	SPS 1	PS 3	—	10/90/0
実施例4	SPS 2	PS 3	—	10/90/0
実施例5	SPS 3	PS 3	—	10/90/0
実施例6	SPS 1	PS 3	PS 6	10/60/30
実施例7	SPS 1	PS 4	PS 6	20/60/20
実施例8	SPS 1	PS 5	—	30/70/0
比較例1	—	PS 1	—	0/100/0
実施例9	SPS 4	PS 1	—	10/90/0

【0035】

【表2】

第1表 (つづき)

	成形品	耐接着剤性		耐印刷性
		塗布前／後の ヘイズ	収縮率	
実施例 1	延伸フィルム	5 / 6	2	○
実施例 2	延伸フィルム	4 / 6	3	○
実施例 3	延伸フィルム	2 / 3	3	○
実施例 4	延伸フィルム	2 / 4	2	○
実施例 5	延伸フィルム	2 / 4	2	○
実施例 6	延伸フィルム	2 / 3	3	○
実施例 7	インフレフィルム	3 / 5	2	○
実施例 8	シート	5 / 8	1	○
比較例 1	延伸フィルム	1 / 2.8	1.0	×
実施例 9	延伸フィルム	1.5 / 1.8	2	○

【0036】

【発明の効果】本発明のステレン系樹脂組成物は、印刷性及び接着性が著しく優れたシート、フィルム等の成形体の製造に有効であり、特に、キャストフィルム、インフレフィルム、延伸フィルム、シート又はその成形品な

ど、印刷、接着等の二次加工が必要な成形体の製造に有用である。したがって、本発明は、OA機器部品、雑貨、弱電部品、日用品、食品包装、ラミネート用フィルム、熱収縮フィルムに特に有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
C08L 25:00)

識別記号

F I
C08L 25:00)

テマコード (参考)

Fターム(参考) 4F071 AA12 AA12X AA22 AA22X
AA75 AA77 AA84 AA88 AH04
BA01 BB05 BB06 BB07 BB08
BB09 BC01
4J002 BC032 BC033 BC042 BC043
BC082 BC083 BC092 BC093
BC112 BC113 BC122 BC123
BN141 BP011 FD020 FD050
FD070 GG02
4J026 AA68 BA05 HA06 HB15 HB16
HC06 HD02 HD06 HD15 HD16
HE01 HE02 HE06